

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 2月28日
Date of Application:

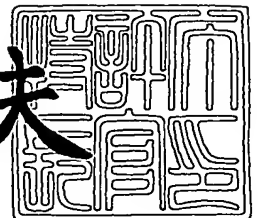
出願番号 特願2003-054221
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-054221]

出願人 日東精工株式会社
Applicant(s):

2004年 2月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3007579

【書類名】 特許願

【整理番号】 FAP03-04YH

【提出日】 平成15年 2月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C23C 22/00

【発明者】

【住所又は居所】 京都府綾部市井倉町梅ヶ畑 2 0 番地 日東精工株式会社
内

【氏名】 麻生 善孝

【発明者】

【住所又は居所】 京都府綾部市井倉町梅ヶ畑 2 0 番地 日東精工株式会社
内

【氏名】 四方 泰博

【発明者】

【住所又は居所】 京都府綾部市井倉町梅ヶ畑 2 0 番地 日東精工株式会社
内

【氏名】 四方 敏雄

【発明者】

【住所又は居所】 京都府綾部市井倉町梅ヶ畑 2 0 番地 日東精工株式会社
内

【氏名】 藤原 隆一

【特許出願人】

【識別番号】 000227467

【氏名又は名称】 日東精工株式会社

【代表者】 由良 龍文

【電話番号】 0773423111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 015060

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】** 黒色六価クロムフリー鍍金処理システム**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 素材となる金属部品の表面に亜鉛鍍金処理工程（10）で亜鉛鍍金を施し、この亜鉛鍍金被膜の表面を希硝酸活性処理工程（11）の処理溶液中で活性化させ、この後、この金属部品を水洗いして硝酸成分を除去し、続いて、この金属部品を黒色クロメート処理工程（20）の三価クロム及び鉄成分を主成分とする無機塩溶液中で黒色被膜を生成させ、再度水洗いした後、仕上げ処理工程（30）において三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で化成処理被膜を生成させて仕上げ処理を行い、これを乾燥工程（34）において乾燥することで、金属部品の表面の耐食性を向上させるようにしたことを特徴とする黒色六価クロムフリー鍍金処理システム。

【請求項 2】 素材となる金属部品の表面に亜鉛鍍金処理工程で亜鉛鍍金を施し、この亜鉛鍍金被膜の表面を希硝酸活性処理工程の処理溶液中で活性化させ、この後、この金属部品を水洗いして硝酸成分を除去し、更に、この工程の次に配置した化成処理工程（13）で三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で黒色調整被膜を生成させ、続いて、これを水洗いしてからこの金属部品を黒色クロメート処理工程の三価クロム及び鉄成分を主成分とする無機塩溶液中で黒色被膜を生成させ、再度水洗いした後、仕上げ処理工程において三価クロム及びシリカを主成分とし且つ前記化成処理工程の溶液より濃度の薄い無機塩及び有機酸溶液中で化成処理被膜を生成させて仕上げ処理を行い、これを乾燥工程において乾燥することで、金属部品の表面の耐食性を向上させるようにしたことを特徴とする黒色六価クロムフリー鍍金処理システム。

【請求項 3】 仕上げ処理工程は三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で化成処理被膜を生成する初期仕上げ処理工程（31）とこの処理後に水洗いしてから、シリカ及びコバルトを主成分とするオーバーコート処理溶液あるいは水溶性防錆溶液のいずれかに浸漬させる最終仕上げ処理工程（33）とから構成したことを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の黒色六価クロムフリ

ー鍍金処理システム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属部品の表面に今までの六価クロメート処理に代わり、黒色三価クロメート処理を施し、六価クロメート処理を行った部品と同等の耐食性を維持し且つ環境汚染を極力排除するようにした黒色六価クロムフリー鍍金処理システムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

金属表面の防食方法として一般には、金属部品の素材表面に亜鉛及び亜鉛合金鍍金を施して耐食性を維持することが行われているが、この鍍金単独では耐食性が不十分で、この鍍金処理後に六価クロムを含むクロム酸処理、所謂、クロメート処理が通常行われている。しかしながら、最近ではこの六価クロムを含むクロム酸塩で処理した金属部品に長期間人間の皮膚が触れたりすると、これが人間の体内に吸収されて蓄積され、クロム腫瘍やクロムアレルギー等が発生する危険性があることがわかった。また、これらの処理を施した部品及び製品が大気中に放置されていると、この六価クロムは気化しやすいので、消化管や肺、皮膚等から体内へ吸収され、癌の原因になることも知られている。しかも、廃棄物として地中に埋設されていたり、長年使用されていると、この成分が地中に溶け出したり、有害物質が地中に染み込んだりして、土壤汚染が生じ、更には、水源の汚染、植物への浸透等の環境汚染に繋がっている。このため、この六価クロムの使用を規制する動きが世界的に活発になっており、各産業界においても、このような処理を施した部品の使用を制限し、代替品への移行が高まっている。

【0 0 0 3】

このような要求に鑑み、最近ではこの六価クロムを使用したクロメート処理に代わり、三価クロム溶液を使用したクロメート処理が増えつつある。このような鍍金処理としては特許第 3 3 3 2 3 7 4 号公報に示すようなものがある。これは、亜鉛及び亜鉛合金鍍金を施した金属素材表面上に、六価クロムを含有せず、極

めて薄い処理濃度の液から従来の六価クロム含有被膜と同等な耐食性を有する処理溶液を得ることと、これを使用した被膜形成方法を得ることを目的とするものであり、亜鉛鍍金を析出させた金属素材表面上に三価クロメート処理溶液を用いて難溶性シュウ酸コバルト塩と Si とを含有させた三価クロメート被膜を形成させることにより、耐熱耐食性に優れた六価クロムフリー防錆三価クロメート被膜を提供するものである（例えば、特許文献 1 参照）。

【0004】

【特許文献 1】

特許第 3332374 号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

このような処理溶液及びこれを使用した鍍金処理方法においては、確かに六価クロムを用いた鍍金処理と同等の耐食性が得られるが、この処理が施された金属部品はその素材表面に白色あるいは白色に近い薄い青色等の被膜しか得られず、部品に重厚感を与えるためにその需要が増加している光沢を有する黒色の表面被膜が得られていないのが現状である。そのため、この黒色被膜を得るためには依然として六価クロムを使用したクロメート処理を行うか、それとも黒色塗料を塗布するしか方法がなかった。したがって、この従来例と同じ三価クロメート処理により六価クロメート処理による黒色被膜を施した場合と同等の耐食性を有する黒色被膜を得ることが急務となっている等の課題が生じている。

【0006】

本発明の目的は、このような課題を解消するとともに耐食性の良好な黒色三価クロメート処理被膜を有し且つ人体及び環境に対して悪影響の少ない黒色三価クロメート処理を得ることである。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明の目的は、素材となる金属部品の表面に亜鉛鍍金処理工程 10 で亜鉛鍍金を施し、この亜鉛鍍金被膜の表面を希硝酸活性処理工程 11 の処理溶液中で活性化させ、この後、この金属部品を水洗いして硝酸成分を除去し、続いて、この

金属部品を黒色クロメート処理工程 20 の三価クロム及び鉄成分を主成分とする無機塩溶液中で黒色被膜を生成させ、再度水洗いした後、仕上げ処理工程 30 において三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で化成処理被膜を生成させて仕上げ処理を行い、これを乾燥工程 34 において乾燥することで、金属部品の表面の耐食性を向上させるようにした黒色六価クロムフリー鍍金処理システムを提供することで達成される。

【0008】

また、この目的は、素材となる金属部品の表面に亜鉛鍍金処理工程 10 で亜鉛鍍金を施し、この亜鉛鍍金被膜の表面を希硝酸活性処理工程 11 の処理溶液中で活性化させ、この後、この金属部品を水洗いして硝酸成分を除去し、更に、この工程の次に配置した化成処理工程 13 で三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で黒色調整被膜を生成させ、続いて、これを水洗いしてからこの金属部品を黒色クロメート処理工程 20 の三価クロム及び鉄成分を主成分とする無機塩溶液中で黒色被膜を生成させ、再度水洗いした後、仕上げ処理工程 30 において三価クロム及びシリカを主成分とし且つ前記化成処理工程 13 の溶液より濃度の薄い無機塩及び有機酸溶液中で化成処理被膜を生成させて仕上げ処理を行い、これを乾燥工程 34 において乾燥することで、金属部品の表面の耐食性を向上させるようにした黒色六価クロムフリー鍍金処理システムを提供することによっても達成される。

【0009】

更に、前記目的の達成において、これらの仕上げ処理工程は三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で化成処理被膜を生成する初期仕上げ処理工程 31 とこの処理後に水洗いしてから、シリカ及びコバルトを主成分とするオーバーコート処理溶液あるいは水溶性防錆溶液のいずれかに浸漬させる最終仕上げ処理工程 33 とから構成されていることで、耐食性を長期に渡って持続させ且つこれをより向上させることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態を図面に基づき説明する。図 2 において、1 は本発

明を使用する金属部品としての一例を示すねじ部品である。このねじ部品 1 は鉄系の材料を素材として、頭部 2 に締め付け面を有する十字溝 3、脚部 4 に所定ピッチのねじ山 5 が夫々圧造及び転造加工により形成されており、その素材表面には亜鉛鍍金が施されている。この亜鉛鍍金された素材表面には黒色クロメート処理被膜が形成されており、この被膜は耐塩水性、耐暴露性等の耐食性とともにより重厚性を与えるための黒色三価クロメート処理により施されている。この黒色三価クロメート被膜 6 は六価クロメート被膜に比べてその成分が常温において気化したり、地中に溶け込む等の環境に影響及ぼすことが少ないものである。

【0011】

この三価クロメート処理の鍍金処理工程を説明すると、図 1 には本発明の第 1 実施例が示されている。この図 1 において、10 は前記金属部品の素材表面に亜鉛鍍金を施す亜鉛鍍金処理工程であり、この工程に続いて、希硝酸活性処理工程 11 が配置されている。この希硝酸活性処理工程 11 においては、素材表面を覆っている亜鉛鍍金被膜の表面を活性化させ、亜鉛鍍金被膜表面の酸化被膜を除去するようになっている。この工程に続いて、水洗い工程 12 が設けてあり、ここで、前記工程において付着した硝酸成分が洗い流されて除去されるようになっている。この工程の後には黒色クロメート処理工程 20 が配置してあり、前記水洗い工程 12 において硝酸成分が洗浄除去された素材には主成分としての三価クロム及び鉄成分が含有された無機塩溶液中に浸漬処理されて、亜鉛鍍金被膜上に黒色三価クロメート被膜 6 が生成されるようになっている。この工程に続いて、水洗い工程 21 が設けてあり、この工程の次には、前記工程で生成された黒色三価クロメート被膜 6 の耐食性を向上させるために、三価クロム及びシリカを主成分として含有する無機塩及び有機酸溶液からなる仕上げ処理工程 30 が配置されている。この工程により、黒色三価クロメート被膜上に化成処理被膜が形成された素材は次の乾燥工程 34 で乾かされて耐食性の向上した金属部品の製品化が得られるようになっている。

【0012】

このような処理工程により、素材に対して最初に亜鉛鍍金を施す。この後、これを希硝酸活性処理工程 11 に移し、この溶液中に常温で僅かの時間だけ素材を

浸す。これにより、亜鉛鍍金された表面上の酸化被膜が活性除去され、亜鉛鍍金被膜の活性化が行われる。続いて、この処理された素材を水洗いして硝酸成分を除去し、三価クロム及び鉄を主成分とした黒色クロメート処理工程 20 での処理溶液中に所定時間浸漬して黒色三価クロメート被膜 6 が形成される。そして、再びこの溶液を洗浄するために水洗いされて、黒色クロメート処理溶液の成分は除かれ、次の工程である耐食性を向上させるための仕上げ処理工程 30 に供給され、仕上げ処理が施される。この後、素材は乾燥工程 34 で乾燥されて製品となる。

【0013】

一方、図 3 には第 2 実施例が示してあり、これは第 1 実施例における希硝酸活性処理工程 11 と黒色クロメート処理工程 20 との間に化成処理工程 13 を介在させたものである。即ち、希硝酸活性処理工程 11 において処理された金属部品に対し、水洗いをする水洗い工程 12 の次に、この化成処理工程 13 が配置されている。これには三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で黒色調整被膜を生成させるようになっている。この処理工程 13 により素材に形成されている亜鉛鍍金被膜を更に析出除去すると同時にクロム及びシリカを主成分とする化成処理被膜を生成するものである。この溶液は前記仕上げ処理工程 30 における溶液と同じ主成分を有しているが、その濃度は仕上げ処理工程 30 の濃度より濃く設定されている。この化成処理工程 13 にも夫々の工程と同様に水洗い工程 14 が配置してあり、この後に前記黒色クロメート処理工程 20 が配置されている。

【0014】

また、図 4 には第 3 実施例が示してあり、これは前記第 1 実施例に示した処理工程における仕上げ処理工程 30 に代えて、この仕上げ処理工程 30 を初期仕上げ処理工程 31 と最終仕上げ処理工程 33 の二段階の仕上げ処理を行うようにしたものである。この場合の初期仕上げ処理工程 31 はこれまで説明した第 1、第 2 実施例の仕上げ処理工程 30 と同様に前記工程で生成された黒色三価クロメート被膜の耐食性を向上させるために、三価クロム及びシリカを主成分として含有する無機塩及び有機酸溶液からなっており、この工程により、同様に黒色三価ク

ロメート被膜上に化成処理被膜が生成されるようになっている。この初期仕上げ処理工程 3 1 にもこれに続いて水洗い工程 3 2 が設けてあり、初期仕上げ処理工程 3 1 における溶液成分が洗浄されるようになっており、これに続いて、最終仕上げ処理工程 3 3 が配置されている。

【 0 0 1 5 】

この最終仕上げ処理工程 3 3 ではシリカ及びコバルトを主成分として含有するオーバコート処理溶液あるいは水溶性防錆溶液のいずれかに浸漬されるようになっており、これにより、前記初期仕上げ処理工程 3 1 において処理された黑色三価クロメート被膜表面にこの耐食性をそれ以上に向上させるためのコーティングが施されるようになっている。

【 0 0 1 6 】

更に、図 5 には第 4 実施例が示してあり、これは前記第 2 実施例に示した処理工程における仕上げ処理工程 3 0 に代えて、第 3 実施例と同様にこの仕上げ処理工程 3 0 を初期仕上げ処理工程 3 1 と最終仕上げ処理工程 3 3 の二段階の仕上げ処理を行うようにしたものである。その処理内容については前記第 3 実施例と同様であるので、その説明は省略するが、この第 4 実施例が黑色三価クロメート被膜 6 の形成において、最も耐食性が発揮される最良の処理工程となっている。

【 0 0 1 7 】

このようにして得られた素材はその耐食性について、日本工業規格（J I S）の J I S - H - 8 5 0 2 「鍍金の耐食性試験方法」に基づき、目視による亜鉛の白色腐食生成物 5 % が発生する時間を測定したので、その結果を表 1 に示す。この測定試験の条件としては、塩水噴霧試験により試料としてねじ部品を夫々 1 0 本宛用いて行ったものである。

【 0 0 1 8 】

【表 1】

実 施 例	被膜外観	白色腐食生成物発生時間範囲 (H)
1	黒色	120～192
2	黒色	120～192
3	黒色	168～216
4	黒色	168～216
従 来 例	黒色	120～240

【0019】

これにより、本発明による黒色三価クロメート被膜6を有するねじ部品1は従来の黒色六価クロメート被膜を用いたねじ部品とほぼ同等の耐食性（白色腐食生成物発生時間範囲）を有していることがわかる。

【0020】

これら実施例における黒色三価クロメート処理において、黒色クロメート処理工程20における処理槽（図示せず）内に貯蔵されている主成分としての三価クロム及び鉄成分が含有された無機塩溶液中における亜鉛の析出量の変化をねじ部品の処理量との関係で示すと、図6のようになる。即ち、第1、第3実施例の場合は亜鉛の析出量がこの黒色クロム処理工程20ではAで示すように多く析出されている。これは基準析出量（15g/L）に達するのが、少ない部品処理量（8500dm²/L）であることが示されており、したがって、この槽内の溶液を頻繁に交換あるいは補充して品質を維持する必要がある。これに反して、第2、第4実施例の場合はBで示すように少なく析出されている。これは基準析出量（15g/L）に達するのが、多量の部品処理量（16000dm²/L）であることが示されており、したがって、この槽内の溶液は頻繁に交換あるいは補充する必要がない。このような差が出るのはこれの前工程としての化成処理工程13の有無で決定されるものであり、いずれの実施例でねじ部品を処理するかはその作業工程の工程数及びコストを条件として選定されるものである。

【0021】

また、図7は黒色クロメート処理工程20における耐食性について、亜鉛析出量(g/L)と腐食発生時間(H)との関係を示すグラフであり、基準析出量(15g/L)に達するまでに処理した部品は、その耐食性を示す前記塩水噴霧試験における白色腐食生成物5%が発生するまでの時間が100時間以上であるが、この基準析出量を境にしてこれより亜鉛析出量の多いものはその発生時間は急速に短くなる傾向を示している。この基準析出量を設定することにより、必要な耐食性を得るための溶液濃度の維持管理が可能になる。

【0022】

【発明の効果】

本発明は以上説明した実施の形態から明らかなように、金属部品の表面に亜鉛鍍金処理工程10で亜鉛鍍金を施し、この被膜の表面を希硝酸活性処理工程11の処理溶液中で活性化させて後、金属部品を水洗いして硝酸成分を除去し、続いて、金属部品を黒色クロメート処理工程20の三価クロム及び鉄成分を主成分とする無機塩溶液中で黒色被膜を生成させ、水洗い後、仕上げ処理工程30において三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で化成処理被膜を生成させて仕上げ処理を行い、これを乾燥することで、金属部品の表面の耐食性を向上させる黒色六価クロムフリー鍍金処理システムである。また、本発明はこの構成に加えて、希硝酸活性処理工程11の後、化成処理工程13における三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で黒色調整被膜を生成させ、これを水洗いしてから金属部品を黒色クロメート処理工程20の三価クロム及び鉄成分を含有する無機塩溶液中で黒色被膜を生成させ、前記仕上げ処理工程30と同様で且つ化成処理工程13の溶液より濃度の薄い溶液により仕上げ処理を行う構成でもよい。

【0023】

更に、これら構成の処理工程において、この仕上げ処理工程30を三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で化成処理被膜を生成する初期仕上げ処理工程31とこの処理後に水洗いしてから、シリカ及びコバルトを主成分とするオーバーコート処理溶液あるいは水溶性防錆溶液のいずれかに浸漬させる最終仕上げ処理工程33とから構成してもよい。

【0024】

このため、本発明により生成された黒色三価クロメート被膜においても、従来の黒色六価クロメート被膜と同様の耐食性及び強度が得られるとともに重厚感を有する黒色三価クロメート被膜が初めて得られ且つ光沢を有する黒色被膜の形成が可能となる。これにより、需要が増加している黒色被膜の形成において、近年要求の高まっている環境問題についても十分に対応することができ、その信頼性も向上する。また、このような工程により黒色三価クロメート処理を行うことで、その処理工程の溶液の寿命も長くなり、管理が正確になる。更に、三価クロムを主成分とする被膜であるので、地中への浸透も少なくなるから、有害物質が地中に染み込んだりして、土壤汚染が生じることが減少し、水源の汚染、植物への浸透等の環境汚染への影響も少なくなる。しかも、仕上げ処理にシリカ及びコバルト等を主成分とするオーバコート溶液あるいは水溶性防錆溶液のいずれかを使用しているので、前工程で発生した僅かの引っ掻き傷に対してもこれを修復することができ、製品の品質向上に繋がる等の特有の効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施の形態を示す第1実施例の処理工程図である。

【図2】

本発明により得られるねじ部品の外観図である。

【図3】

本発明の第2実施例を示す処理工程図である。

【図4】

本発明の第3実施例を示す処理工程図である。

【図5】

本発明の第4実施例を示す処理工程図である。

【図6】

本発明における部品処理量に対する亜鉛析出量の関係を示すグラフである。

【図7】

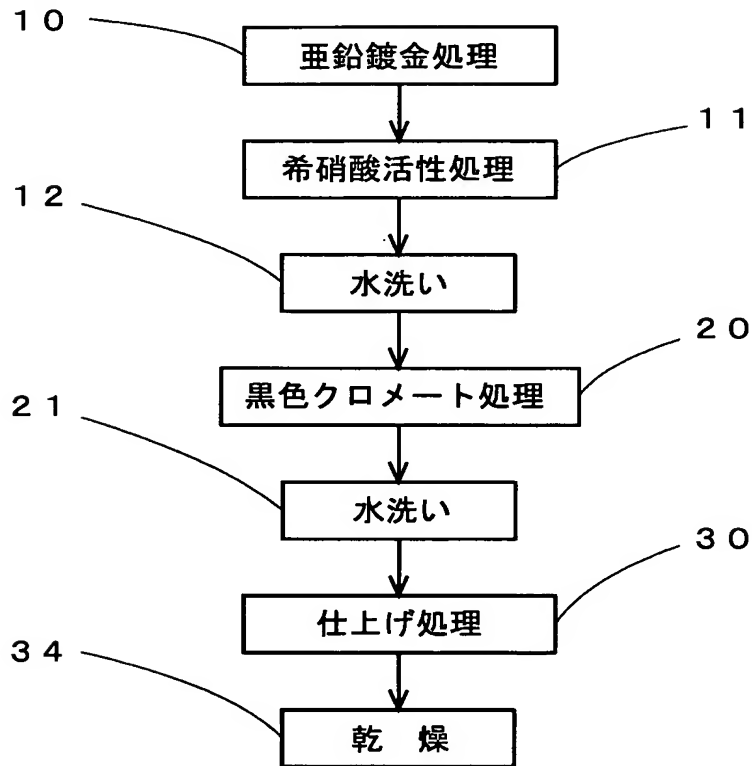
本発明による亜鉛析出量と腐食発生時間との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 ねじ部品
- 2 頭部
- 3 十字溝
- 4 脚部
- 5 ねじ山
- 6 黒色三価クロメート被膜
- 1 0 亜鉛鍍金処理工程
- 1 1 希硝酸活性処理工程
- 1 2 水洗い工程
- 1 3 化成処理工程
- 1 4 水洗い工程
- 2 0 黒色クロメート処理工程
- 2 1 水洗い工程
- 3 0 仕上げ処理工程
- 3 1 初期仕上げ処理工程
- 3 2 水洗い工程
- 3 3 最終仕上げ処理工程
- 3 4 乾燥工程

【書類名】 図面

【図 1】

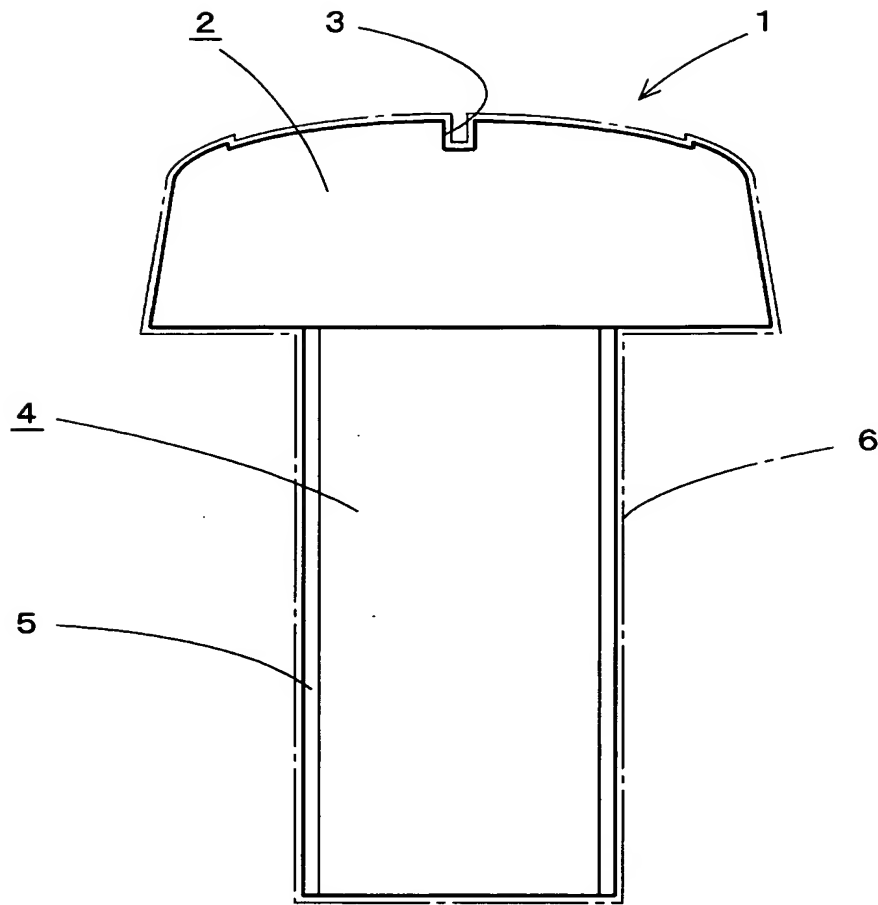


11 : 希硝酸活性処理工程

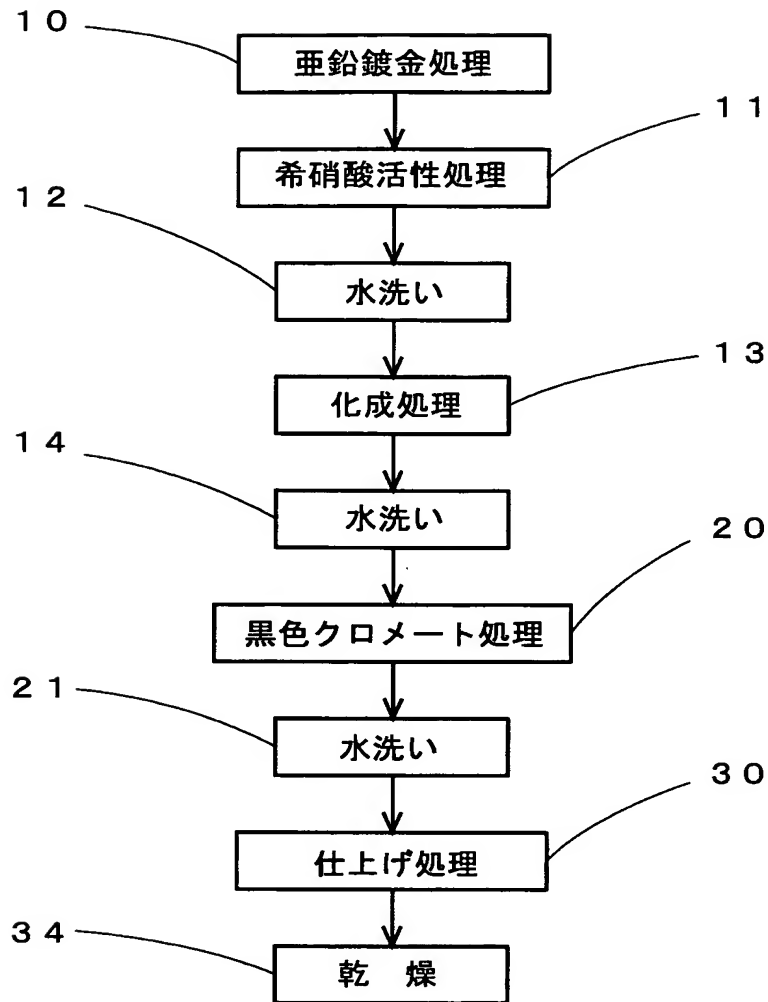
20 : 黒色クロメート処理工程

30 : 仕上げ処理工程

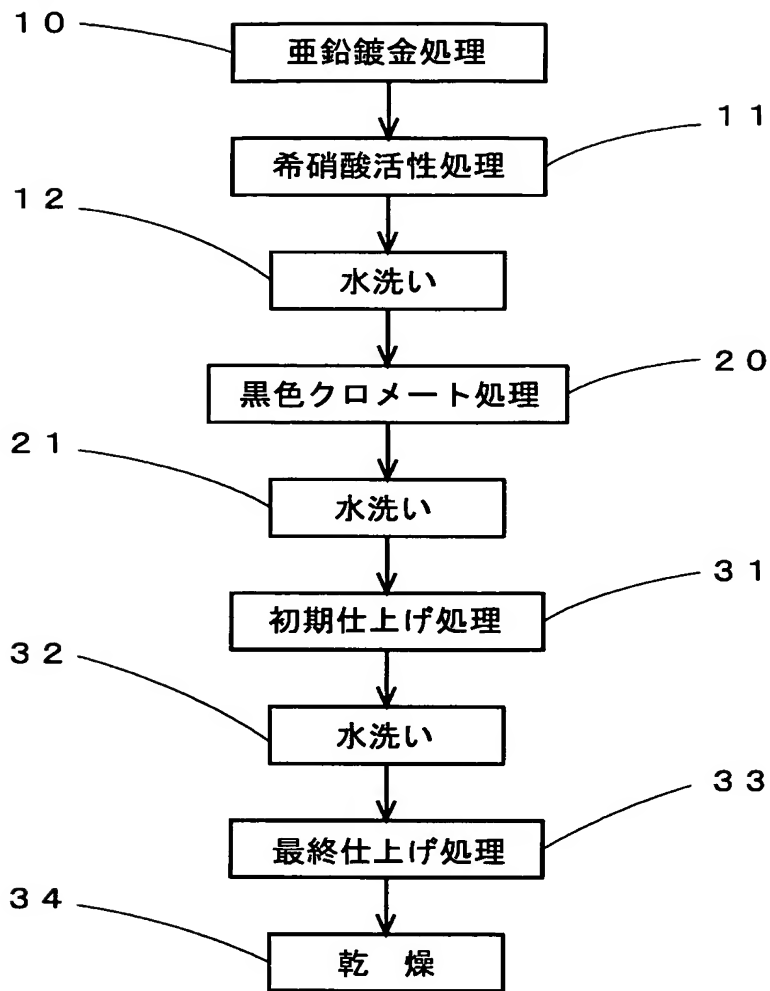
【図 2】



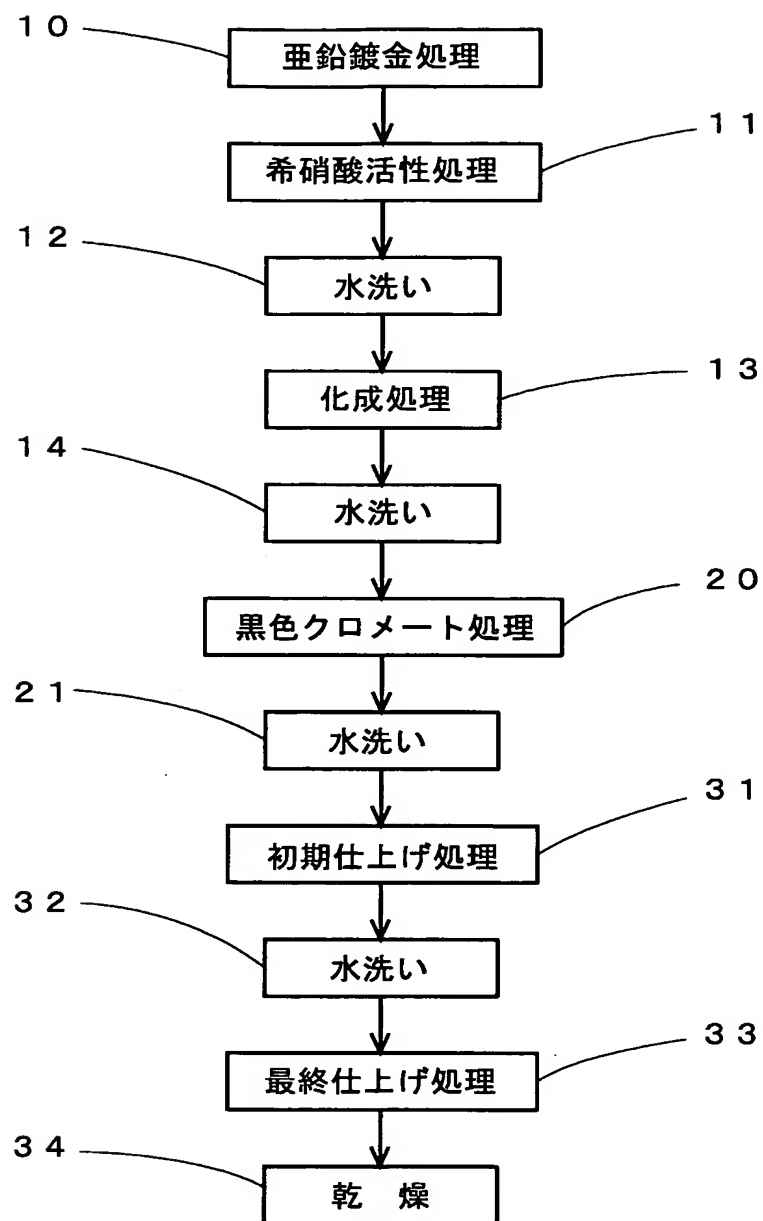
【図3】



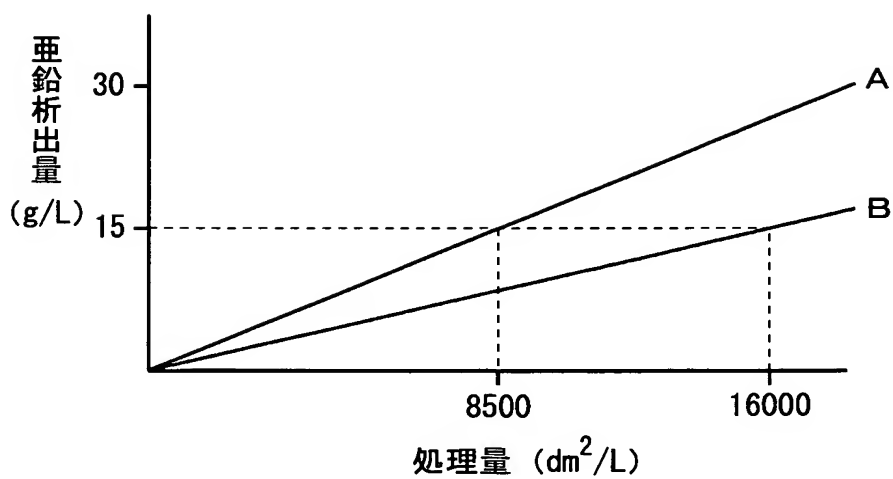
【図 4】



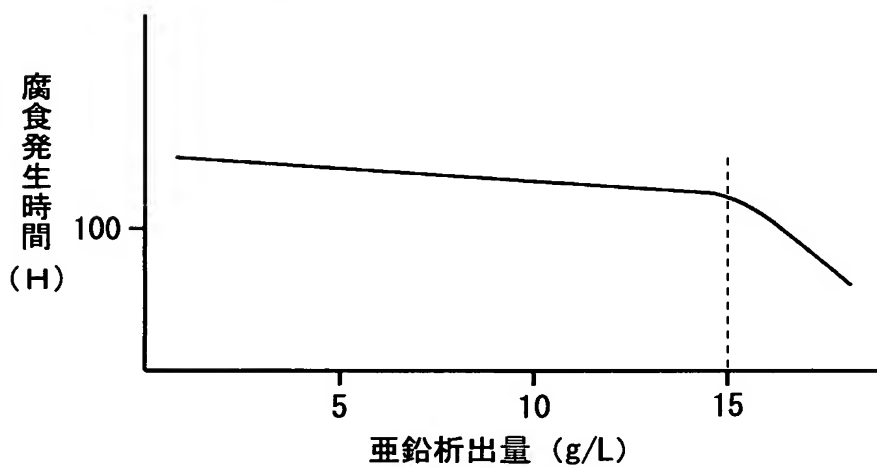
【図 5】



【図 6】



【図 7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 耐食性の良好な黒色三価クロメート処理被膜を有し且つ人体及び環境に対して悪影響の少ない黒色三価クロメート処理を得る。

【解決手段】 金属部品の亜鉛鍍金被膜の表面を希硝酸活性処理工程 1 1 の処理溶液中で活性化させ、続いて、黒色クロメート処理工程 2 0 の三価クロム及び鉄成分を主成分とする無機塩溶液中で黒色被膜を生成させ、仕上げ処理工程 3 0 で三価クロム及びシリカを主成分とする無機塩及び有機酸溶液中で化成処理被膜を生成させ、これを乾燥して金属部品の表面の耐食性を向上させる黒色六価クロムフリー鍍金処理システムであるため、黒色三価クロメート被膜においても、十分な耐食性及び強度が得られるとともに重厚感を有する黒色三価クロメート被膜が初めて得られる。また、三価クロムを主成分とする被膜であるので、地中への浸透も少なく、有害物質が地中に染み込み、土壤汚染が生じることが減少する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 5 4 2 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 7 4 6 7]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 1 日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府綾部市井倉町梅ヶ畑 2 0 番地

氏 名

日東精工株式会社